



1. 一种制造物体的方法,所述物体具有覆盖了热氧化物涂层的金属或金属合金衬底,所述方法包括:

通过使用时间温度分布将所述金属或金属合金衬底的至少一个表面暴露于包括氧的周围环境保持一段时间在所述金属或金属合金衬底的表面上形成所述热氧化物涂层;所述时间温度分布包括:以范围 20°C / 分至 100°C / 分的初始加热速率加热所述金属或金属合金衬底;将所述衬底在范围 5 分至 5 小时的时间段内保持在范围 700°C 至 1050°C 的最高温度内;随后自所述最高温度以 10°C / 分至 0.5°C / 分的速度降低温度,直到氧化反应实质停止为止,其中所述金属或金属合金包括选自钇、钆、钷、铽、镱、铟、铊、铋、或其组合所组成的群组的金属,并且其中所产生的涂层结晶的晶粒尺寸在所述涂层的外表面比在所述热氧化物涂层与所述金属或金属合金衬底之间的界面处要大,并且其中所述热氧化物涂层具有范围 10 μm 至 500 μm 的厚度。

2. 如权利要求 1 所述的制造物体的方法,其中所述氧化反应实质停止的温度为 400°C ~ 100°C。

3. 如权利要求 1 所述的制造物体的方法,其中在所述氧化反应终止之后,所述衬底以 25°C / 分 ~ 35°C / 分的冷却速率而冷却至周围温度。

4. 如权利要求 1 所述的制造物体的方法,其中所述金属或金属合金衬底包括钇和微量元素掺杂剂,所述微量元素掺杂剂选自镁、铝、铜、钙或其组合所组成的群组。

5. 如权利要求 1 所述的制造物体的方法,其中所述金属或金属合金衬底包括氧化物掺杂剂材料,所述氧化物掺杂剂材料选自氧化锆、氧化钪、氧化铪、氧化铌、氧化钽、氧化钇、氧化铈、氧化镨、氧化钕、氧化铽、氧化镱或其组合所组成的群组。

## 具有氧化涂层的抗腐蚀、含钇金属的等离子体室部件

### [0001] 分案申请说明

[0002] 本申请为于 2010 年 6 月 21 日进入中国国家阶段、发明名称为“具有氧化涂层的抗腐蚀、含钇金属的等离子体室部件”的 PCT 申请 200880122060.3 的分案申请。

### [0003] 相关申请

[0004] 本发明与下列申请案为相关：目前为待审的 Sun 等人的美国申请 No. 11/796,210、申请日为 2007 年 4 月 27 日、名称为“Method of Reducing The Erosion Rate Of Semiconductor Processing Apparatus Exposed To Halogen-Containing Plasmas”；目前为待审的 Sun 等人的美国专利申请 No. 11/796,211、申请日为 2007 年 4 月 27 日、名称为“Method And Apparatus Which Reduce The Erosion Rate Of Surfaces Exposed To Halogen-Containing Plasmas”；以及目前为待审的 Sun 等人的美国专利申请 No. 11/890,156、申请日为 2007 年 8 月 2 日、名称为“Plasma-resistant Ceramics With Controlled Electrical Resistivity”。所有上述申请案的主题及申请内容皆并入本说明书中以做为参考。

### 技术领域

[0005] 本发明的实施例涉及抗腐蚀的半导体处理部件，且该部件包括钇金属衬底。本发明亦描述制造此种部件的一种方法。

### 背景技术

[0006] 此部分描述与本发明所公开的实施例相关的背景技术。但并不意味或隐含在此讨论的背景合法构成现有技术。

[0007] 在存在有腐蚀性环境的条件下，抗侵蚀（包括腐蚀）对于在半导体处理室中使用的设备部件及衬垫是一种关键的特性。虽然侵蚀性等离子体大多数存在于半导体处理环境（包括等离子体增强化学气相沉积及物理气相沉积）中，但最具侵蚀性的等离子体环境是用于清洁处理设备及用于蚀刻半导体衬底的等离子体环境。更确切的是，在当存在有高能等离子体且结合化学反应性以作用环境中的部件表面时。

[0008] 用于制造电子组件及微机电系统 (MEMS) 的处理室中的处理室衬垫及部件设备通常由铝及铝合金构成。处理室及部件设备（存在于室中）的表面通常经过阳极电镀 (anodized)，以提供对于侵蚀性环境的某程度的保护。然而，阳极电镀层的完整性会被铝或铝合金中的杂质所破坏，因此，侵蚀会提早发生，因而降低保护性涂层的使用寿命。相较于一些其它的陶瓷材料，氧化铝的抗等离子体特性并非较佳，因此，各种组成的陶瓷涂层已用于取代上述的氧化铝层，且在部分实例中，各种组成的陶瓷涂层也已用于阳极电镀层的表面上，以增进下方的铝基材料的保护作用。

[0009] 氧化钇为一种陶瓷材料，且已显示出其可用于保护暴露于半导体组件制造中所使用的含卤素等离子体的铝与铝合金表面。已将氧化钇涂层使用且应用在高纯度铝合金处理室表面（或处理部件表面）的阳极电镀表面上方，以提供绝佳的侵蚀保护（例如上述的 Sun

等人的美国专利 No. 6, 777, 873)。可以使用例如喷涂、物理气相沉积 (PVD) 或化学气相沉积 (CVD) 的方法来施加保护性涂层。

[0010] 设备部件的室壁或衬垫的衬底主体材料可以为陶瓷材料 ( $Al_2Al_3$ 、 $SiO_2$ 、 $AlN$  等)、可以为铝或不锈钢、或可以为其它金属或金属合金。而这些材料的任一者可以在衬底部分材料上具有喷涂薄膜。此薄膜由周期表的 III-B 族元素的化合物制成, 例如  $Y_2O_3$ 。而此薄膜可实质包括  $Al_2Al_3$  及  $Y_2O_3$ 。已经提及钇铝石榴石 (YAG) 的喷涂薄膜。喷涂薄膜的实例的厚度介于  $50 \mu m \sim 300 \mu m$ 。

[0011] 对于为了提供抗侵蚀及抗腐蚀性而喷涂有包含氧化钇的薄膜的铝及铝合金已出现了问题。当含有氧化钇薄膜的表面相较于铝或铝合金或阳极电镀铝的表面而更具有抗侵蚀及抗腐蚀性时, 则此抗性会大幅地小于固态氧化钇烧结的部件的抗性。然而, 固态烧结的氧化钇室衬垫或部件的导电性期望铝的传导性范围的实例中是为不利的。相较于铝, 固态烧结的氧化钇的机械特性较差, 也就是铝不容易碎。举例来说, 铝提供较佳的拉伸强度、屈服强度 (yield strength) 以及弯曲强度 (flexural strength)。

[0012] 因此半导体工业需要种提供高度抗侵蚀及抗腐蚀表面的改良式材料, 且其可提供相较于铝而具有竞争性的电学及机械特性。

## 发明内容

[0013] 本发明公开一种可抵抗由化学活性等离子体所导致的侵蚀或腐蚀的物体, 该物体包括: 金属或金属合金衬底, 具有表面; 以及氧化物涂层, 包括存在于该表面上的该金属或金属合金的氧化物, 其中该氧化物涂层的结构在本质上为柱状 (columnar), 其中在该氧化物涂层中的结晶的晶粒尺寸在该氧化物涂层的暴露表面处比在该氧化物涂层与该金属或金属合金衬底之间的界面大, 并且其中该氧化物涂层在该氧化物涂层与该金属或金属合金衬底之间的界面处呈压迫状态 (in compression)。

[0014] 本发明又公开一种制造物体的方法, 该物体具有金属或金属合金衬底, 该方法包括: 在该金属或金属合金衬底的表面上形成氧化物涂层, 其中该形成该氧化物涂层的步骤包括利用热氧化处理, 该热氧化处理包括: 将该金属或金属合金衬底暴露于包括氧的周围环境; 以及使用加热速率从初始快速加热速率至逐渐降低的时间温度分布以形成该氧化物涂层。

## 附图说明

[0015] 参考上面所提供的具体描述以及参考申请人在附图中所提供的示例性实施例的相信描述, 可以清楚并具体理解获得本发明实施例的方法。应该理解, 仅在需要理解本发明时提供附图, 并且这里没有图示某些公知的处理和设备, 以避免模糊本发明主题的创造性性质。

[0016] 图 1 显示在金属钇衬底的上方部分转变为氧化钇 ( $Y_2O_3$ ) 的处理时间及温度的图 100。

[0017] 图 2 显示具有上方氧化钇保护层 202 的钇金属衬底 201 的显微照片 200。

[0018] 图 3A-3B 显示出使用公知等离子体喷涂处理所产生的氧化钇涂层的粗糙表面 (图 3A) 与由本发明的热氧化方法所生长的氧化钇涂层的平滑表面 (图 3B) 之间的差异。

[0019] 图 4A ~ 4E 显示在经过机械加工以形成穿过金属钇衬底的开口的区域中在金属钇衬底的表面上方生长出保护性氧化钇涂层的各种情形。

[0020] 图 4A 显示具有机械加工穿过测试片的两个开口的钇金属测试片的上表面的显微图像。第一开口 402 经钻设以提供约 2mm 的直径,第二开口经钻设以提供约 1mm 的直径。

[0021] 图 4B 显示出第 4A 图的测试片的上表面的光显微图像,但是是在对钇金属的表面进行热氧化以产生氧化物保护涂层的后。

[0022] 图 4C 显示在热氧化处理的后(示于图 4B)1mm 直径开口 402 的放大图。

[0023] 图 4D 显示图 4C 中所示的埋头钻设开口 402 的显微照片的剖面侧视图,以图示出连续且均一的氧化钇涂层 412,而该涂层 412 由埋头的上开口区域 436、并往下经过开口 402 的下方部分 432 而产生。

[0024] 图 4E 显示如同图 2 所示的氧化钇涂层 202 与钇金属衬底 201 的界面 203 的相同照片,并且经过标示以示出钇金属的粗糙表面 426 以及氧化钇涂层的平滑表面 424。

[0025] 图 5A 显示出钇金属衬底 502 的区域的侧视剖面图的显微照片 500,其与氧化钇涂层 504 有界面 501。

[0026] 图 5B 显示由比图 5A 更远距离的氧化钇涂层 504 的区域的侧视剖面图的显微照片 510,以较佳显示出氧化钇涂层的整体纹理。

[0027] 图 5C 显示由较图 5A 更近距离的氧化钇涂层 504 的区域的侧视剖面图的显微照片 520,以较佳显示出氧化钇涂层结晶的柱状结构 522。

[0028] 图 6 显示钇铝合金的相图 600 以及在约 525°C 的热氧化温度而由该些合金形成的氧化物组成。

### 具体实施方式

[0029] 本发明的实施例关于特殊的钇金属及钇金属合金衬底,该衬底具有利用热氧化处理而形成在金属表面上的包含氧化钇的涂层。此种材料可以用于半导体及 MEMS 组件的生产所使用的处理环境中。在一种情形中,由热氧化处理所产生的金属钇及氧化钇相较于衬底金属而具有相似的热膨胀系数,而此可提供涂层与下方衬底之间较佳的界面。由此,金属钇与氧化钇涂层之间产生较少的应力,且增加了部件的使用寿命。在一种情形中,由热氧化所产生的金属钇及氧化钇亦存在有相似的导热性,而此会增进在半导体及 MEMS 处理操作过程中的整个部件的温度均一性。

[0030] 由实验证实,当衬底在热氧化处理的后冷却时,则根据本发明的热氧化处理所产生的氧化钇涂层与下方金属衬底呈压迫状态。由于此压迫,随着涂层表面朝向下方衬底的距离增加,则氧化物涂层的多孔性降低。此结合了强界面,这倾向于不会产生例如当氧化钇涂层喷涂在铝衬底表面上时所出现的破裂或产生空隙的现象。

[0031] 藉由热氧化产生氧化钇涂层的惊人优点在于:比例如阳极电镀处理能获得更厚的涂层的能力。取决于钇金属的掺杂物,可以在 750°C 且 15 分钟的短时间藉由钇金属衬底的热氧化获得例如约 225  $\mu\text{m}$  或更大的涂层厚度。相比之下,阳极电镀的涂层的最大厚度为约 8  $\mu\text{m}$  ~ 9  $\mu\text{m}$ 。

[0032] 本发明的实施例比公知技术能获得更厚的涂层。举例来说,取决于在热氧化处理中的温度分布,涂层的厚度例如为约 1  $\mu\text{m}$  ~ 约 500  $\mu\text{m}$ ,且一般介于约 10  $\mu\text{m}$  ~ 约 400  $\mu\text{m}$ 。

在一个实施例中,有利的温度分布为在初始时钇金属(包括金属合金)快速加热至期望最高温度、在最高温度将衬底维持一段时间、并接着衬底温度逐渐下降直到氧化钇的形成速率实质停止为止。

[0033] 此温度分布基于发明人的发现,在所形成的氧化钇涂层的顶表面具有大晶粒尺寸的氧化钇结晶,而此允许氧可较易移动进入钇金属衬底。再者,在与钇金属衬底的界面,具有小晶粒尺寸的氧化钇结晶是有利的,由此提供界面处的稳定性。在本发明的实施例中,在热氧化处理过程中的温度分布经设定,以在所形成的氧化钇涂层的顶表面具有大晶粒尺寸的氧化钇结晶。在另一个实施例中,热氧化处理过程中的温度分布经设定,以在与钇金属衬底的界面提供小晶粒尺寸的氧化钇结晶。

[0034] 在实施例中,钇金属衬底被快速加热(例如但不限于以约 25°C/min 的速率)至介于约 700°C~约 1050°C 的最高温度。待制造的部件部分保持在最高温度之下一段时间,而在此段时间内,大晶粒的结晶生长。而此段时间为较小晶粒的氧化钇结晶生长的时间长度的约 1%~约 5%。由于结晶形成机制缘故,较小的结晶生长在较大结晶的下方,此将在下面讨论。在温度降低期间形成的较小晶粒尺寸的氧化钇会随着处理温度下降而逐渐地变小,直到温度到达约 400°C。在较低温度下,氧化钇结晶生长相当缓慢。

[0035] 形成例如平均厚度高达约 225 μm 或更厚的氧化钇涂层的惊人能力可以归因于所形成的氧化钇结晶的特殊晶界结构,因为这在氧化处理持续进行时提供氧穿透的通道。氧由表面扩散至氧化物与金属的界面的方式有两种:一种是晶界扩散,另一种则是晶粒扩散(晶格/空隙)。藉由将微量元素掺杂至钇金属,或是藉由控制在热氧化处理环境中的氧分压,则可控制优先的扩散方式。举例来说,藉由掺杂微量元素至高纯度的钇金属中,可调整晶界扩散至较快的氧扩散路径,则可在钇金属衬底上获得预定期望的氧化钇(yttria)层厚度,而厚度基本地取决于热氧化时间。与晶界扩散相比,晶粒扩散(晶格/空隙)氧化钇的生长速率慢。然而,可以藉由使得热氧化环境中的氧分压最佳化而可改善晶粒扩散的速率(空隙扩散),而此会导致在氧化钇层中形成更多的氧空间。

[0036] 一般来说,添加至钇金属衬底或是钇金属合金衬底的掺杂剂(dopant)量小于约 0.1 重量%。当将掺杂剂(微量元素)添加入钇金属或钇金属合金衬底,则氧化周围环境(ambient environment)中的氧含量为约 5 体积%~25 体积%。氧化周围环境在含有 10 体积%的氧时作用特别良好。当并未添加掺杂剂至钇金属或钇金属合金衬底时,则氧化周围环境中的氧含量为约 5 体积%~100 体积%。含有约 21 体积%的氧的空气作用良好。此乃因为当周围环境中的氧的分压较低时,氧会倾向以较快速度注入钇金属或钇金属合金中,然而,氧化物的形成速率缓慢。当氧的分压较高时,则氧注入较缓慢,但有较多的氧可用,故氧化物的形成速率较快。藉由添加掺杂剂及在周围环境中使用较低的氧分压,则可能在氧化物与衬底的界面获得期望的较小的晶粒尺寸的结晶,且仍具有用于制造的可接受的氧化物形成速率。

[0037] 在较低的氧化温度下,氧与金属作用以形成氧化物的反应速率下降。再者,一旦氧化处理结束,则部件返回室温,或当部件处于周围半导体或 MEMS 处理条件(温度般低于约 400°C)下时,氧化钇则受到下方钇金属衬底的压迫。在与钇金属的界面区域的氧化钇晶粒尺寸可经调整,藉此压迫量足以实质减少(实质预防)半导体处理的反应性物质在氧化钇结晶中往下移动至钇金属衬底的表面。同时,压迫量不会过大而造成氧化钇与钇金属衬底

的表面分离或破裂。

[0038] 示例性实施例的详细描述

[0039] 作为详细说明书的序言, 应注意的是, 在说明书及所附申请专利范围中所使用的单数形式「一个」及「该」包括复数的指示物体, 除非说明书另有清楚指示。

[0040] 当使用「约」词时, 意指标称值 (nominal value) 的  $\pm 10\%$ 。

[0041] 为便于了解, 尽可能的话, 使用相同的组件符号来代表在图式中共同的不同组件。可预测实施例中的组件及特征可有益地并入其它实施例中而不再赘述的。应注意的是, 所附图式仅图示本发明的示例性实施例, 以利于了解该实施例, 但并非所有的实施例都必须用附图来助于了解, 因此并未将图式用来限定本发明的范畴, 而本发明可承认等效的实施例。

[0042] 在实施例中, 具有藉由热氧化处理而形成在金属表面上的包含氧化钇的涂层的特殊的钇金属及钇金属合金衬底用于在半导体及 MEMS 组件的的生产的处理环境中。金属钇以及藉由热氧化处理所产生的氧化钇具有相似的热膨胀系数, 而此会提供涂层与下方衬底之间改良的界面。金属钇与由热氧化所产生的氧化钇具有相似的导热性, 而此会增进在半导体及 MEMS 处理操作中整个部件的温度均一性。藉此, 金属钇与氧化钇涂层之间产生较少的应力, 而部件的寿命增加。

[0043] 下方的表 1 显示金属钇与其它用于制造半导体处理设备部件的其它金属材料的特性比较。本领域一般技术人员可藉由此表而了解相对于其它表列金属而使用金属钇的优点及缺点。就机械特性来说, 钇金属与数种用作半导体处理设备的衬底部分材料的其它材料相似。钇金属的电阻性相较于铝或铝合金而非常高, 但相较于 HASTALLOY®C276, 钛合金及 SST316 而为较佳。可以在氧化的前藉由添加例如氧化锆、氧化钪、氧化铪、氧化铌、氧化钽、氧化镱、氧化铟、氧化铊、氧化铋、氧化钨、氧化钼、氧化铈、氧化镧及其组合的掺杂剂材料至钇金属而可降低表 2 中所示的氧化钇的电阻性。

[0044] 表 1

[0045] 钇金属与其它用于制造半导体处理设备的金属的特性比较

[0046]

特性	钇	铝	铝合金 (6061)	硅钢片 (C276)	Ti6Al4V	SST316
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	4.47-4.48	2.70	2.70	8.89	4.42	8.0
熔点(°K)	1522-1795	933	NA	1325- 1370	1649±15	NA
沸点(°K)	3338-3611	2792	NA	2415- 2500	NA	NA
导电性 (298 °K) × 10 <sup>6</sup> (Ω <sup>-1</sup> · m <sup>-1</sup> )	1.75	37.7	27.0	0.77-0.80	0.59	1.35
电阻性 (298 °K) × 10 <sup>-7</sup> (Ω · cm)	57.0	2.65	3.70	125-130	170	74.0
导热性 (300°K) (W/mK)	17.2	237.0	180.0	9.8	7.2	16.3 (373°K)
线膨胀系数 (K-1)×10 <sup>-6</sup>	10.6	23.1	23.4	11.2	8.6	15.9

[0047]



(20- 100°C)						
杨氏模数 (GPa)	66.3 (聚)	70	70-80	205	114	193
体积弹性模数 (GPa)	37.3 (聚)	76	NA	NA	NA	NA
波森比	0.24	0.35	0.33	NA	NA	NA
勃氏硬度 (MPa)	30-60 (软) 100-140 (硬)	245	NA	80-200	NA	217
维氏硬度 (MPa)	NA	167	NA	NA	NA	NA
莫氏硬度	NA	2.75	NA	NA	NA	NA
硬度(HB500)	NA	NA	30	90HRB	36HRC	95HRB
拉伸强度 (MPa)	130 (软) 455 (硬)	NA	115	790	897-1000	515
屈服强度 (MPa)	57(软) 375(硬)	NA	48	355	NA	205
剪切强度 (MPa)	NA	NA	83	NA	NA	NA
疲乏强度 (MPa)	NA	NA	62	NA	NA	NA
伸长率(%)	NA	NA	25	61	10-18	40

[0048] NA =无法获得

[0049] 表 2 提供金属钇与氧化钇之间的特性比较。明显可见,两种材料之间线膨胀系数的差异足以使氧化钇层(位于金属钇的表面上)呈压迫状态。同时,亦证实当氧化钇层热产生在钇金属表面上时,此膨胀系数的差异不会导致二材料之间的界面出现问题。

[0050] 表 2

[0051] 金属钇与氧化钇的特性比较

[0052]

特性	钇金属	氧化钇
线膨胀系数(K-1) x 10 <sup>-6</sup> (20 - 100 °C)	10.6	7.2
导热性 (300°K) (W/m°K)	17.2	13.7
电阻性 (298 °K) (Ω ·cm)	57.0 x 10 <sup>-6</sup>	>1014
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	4.47 - 4.48	4.92
熔点 (°K)	1522 - 1795	2690
沸点 (°K)	3338 - 3611	4300
强度		
拉伸强度(MPa)	130 软 455 硬	NA
屈服强度(MPa)	57 软 375 硬	NA
抗挠强度(MPa)	NA	100
硬度		
勃氏硬度(MPa)	30-60 软 100-140 硬	NA
维氏硬度(MPa)	NA	5.7
杨氏模数(GPa)	66.3	150

[0053] NA = 无法获得

[0054] 当通过热氧化而使金属钇转变为氧化钇时,两个钇金属晶格 (cell) (各含有 8 个钇原子,故总共有 16 个钇原子) 转化为 1 个氧化钇晶格 (包括 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,且含有总共 16 个钇原子及 24 个氧原子)。当此为体积膨胀处理时,其膨胀百分比小于由铝转化为 Al<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 的膨胀百分比。当通过热氧化而使 2 莫耳的金属钇转变为 1 莫耳的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时,体积增加 5.140cm<sup>3</sup>。当通过热氧化而使 2 莫耳的金属钇转变为 1 莫耳的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时,重量增加 2.858g。下方的表 3 显示金属钇与氧化钇的结晶结构的理论计算。

[0055] 表 3

[0056] 金属钇与氧化钇的计算结晶结构

[0057]

	金属钇	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
晶格群	P63/mmc (六方晶)	IA-3 (立方晶)
晶格参数	a=b=3.6471, c=5.7285 $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	a=b=c= 10.5961 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
理论密度 (g/cm <sup>3</sup> )	4.474	5.030
晶格体积(A <sup>3</sup> )	65.99	1189.70
莫耳体积(cm <sup>3</sup> /mol)	19.86	44.86
	当 2 莫耳的金属钇转化为 1 莫耳的 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 时的体积膨胀	当 2 莫耳的金属钇转化为 1 莫耳的 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 时的重量增加
	5.14 cm <sup>3</sup>	2.858 g

[0058] 由上述计算可看出, Y2O3 处于压缩应力状态。

[0059] 实例 :

[0060] 实例 1

[0061] 图 1 为显示在测试样品的表面上的金属钇转变为氧化钇 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 的温度与处理时间的图 100, 而该测试样品的尺寸为 1 ~ 4 英寸 (2.5cm ~ 10.1cm) × 1 ~ 4 英寸 (2.4cm ~ 10.1cm) × 介于约 0.1 英寸 (0.25cm) ~ 约 0.25 英寸 (0.6cm) 的厚度。测试样品由大型条料 (bar stock) 的金属钇产生, 并机械加工成上述尺寸。虽然机械加工的样品上的平均表面粗糙度为约 0.1 μm Ra, 但已使用高达 1.0 μm Ra 的表面粗糙度而具有良好结果。此为本发明使用热氧化处理而在钇金属衬底表面上产生包含钇的氧化物的方法的惊人优点。如图 2 所示, 钇金属衬底与在衬底表面上由热氧化产生的氧化钇涂层之间的界面不具有空隙及破裂, 并沿着钇金属的表面。

[0062] 另惊人结果为氧化物的形成速率为相对线性。以理论论述但不欲用于限制, 其显示出当氧原子沿着晶界移动, 且于结晶结构往下前进。以此方式, 氧持续往下行进通过晶界, 因而由结构的顶端开始恒定地生长。此不同于阳极电镀处理, 举例来说, 阳极电镀处理为扩散限制, 且需要化学反应剂往下扩散通过结晶结构, 以与先形成的反应材料的衬底反应。在阳极电镀的实例中, 阳极电镀层的典型最大厚度为约 8 μm。

[0063] 实例 1 中所使用的衬底为掺杂有微量元素的钇金属, 其中微量元素为小于 0.1 重量% (一般来说, 添加入钇金属或钇金属合金的掺杂剂量小于约 0.1 重量%)。特别的是, 将 20ppm 的镁、100ppm 的铝、200ppm 的铜及 500ppm 的钙加入纯钇金属以产生衬底。通过此掺杂动作, 所形成的氧化钇层的晶界结构调整为氧扩散路径, 提供氧由氧化物的表面朝向氧化物与下方金属衬底之间的界面的高扩散速率。氧化层厚度与热处理时间之间的关系为线性关系。一般来说, 这些掺杂剂的有利的浓度范围为: 10ppm ~ 30ppm (重量计) 的镁、10ppm ~ 110ppm (重量计) 的铝、50ppm ~ 300ppm (重量计) 的铜及 10ppm ~ 800ppm (重量计) 的钙。

[0064] 样品置于购自加州圣克拉拉的应用材料公司 (Applied Materials, Inc.) 的型号 5503112 的热氧化炉中。炉中的周围环境为空气。亦可使用氧含量小于或大于空气 21 体积% 的其它气体组成。如前所讨论, 氧含量可介于约 5 体积% ~ 100 体积%。当使用掺杂剂时, 氧注入较快, 且氧含量介于约 5 体积% ~ 15 体积%。

[0065] 图 1 的时间 - 温度分布为目前已知最佳的分布, 此针对具有上方的氧化钇保护层的纯钇金属衬底的部件, 此时间温度分布基于实验。在较高温度 (例如 750°C) 下, 氧化钇结晶生长为快速, 然而, 此结晶生长使得平均晶粒尺寸更大, 介于约 5  $\mu\text{m}$  ~ 约 50  $\mu\text{m}$ 。立方晶的氧化钇结晶的更小晶粒尺寸优选在六方晶的钇金属衬底与上方的立方晶的氧化钇保护层之间的界面处, 以降低在此界面的应变。

[0066] 如前所讨论, 氧化钇的结晶生长倾向于藉由氧原子在氧化钇结构中往下而朝向金属结晶界面传送。藉此, 立方晶氧化钇结晶的生长恒定地在钇金属结晶结构的表面处发生。因此, 若反应的初始温度高并接着降低, 则将会在钇金属与氧化钇的界面表面处出现更小的立方晶氧化钇结晶, 以降低立方晶金属钇衬底与上方的六方晶氧化钇层之间的应变。图 1 显示用于在下方的钇金属衬底上产生氧化钇保护层的热氧化处理的图 100。在轴 104 上所示的处理温度为°C, 在轴 102 上所示的处理时间为分。开始, 钇金属衬底以约 25°C / 分的快速率加热约 29 分, 以使钇金属衬底的温度由室温增加至约 750°C, 如图 100 的线 106 所示。温度接着保持在约 750°C 约 15 分, 以提供大晶粒的氧化钇结晶的快速初始生长, 如图 100 的线 108 所示。接着, 温度较缓慢地以约 5°C / 分的速率降低, 如图 100 的线 110 所示, 进行约 70 分以下降至约 400°C。在 400°C 下, 氧化钇的结晶生长非常缓慢, 并实际且实质的停止。接着, 具有上方的氧化钇保护层的衬底钇金属以约 25°C / 分的速率由 400°C 快速冷却至室温 (约 25°C) 超过约 15 分, 如图 100 的线 112 所示。

[0067] 一般来说, 金属或金属合金衬底以介于约 20°C / 分 ~ 约 100°C / 分的快速速率加热, 以使衬底的温度由室温加热至保持温度, 且该保持温度介于约 700°C ~ 约 1050°C。衬底温度可保持在热氧化的保持温度下约 5 分 ~ 约 5 小时, 以提供较大晶粒的氧化物结晶的快速初始生长。接着, 衬底的温度可以较缓慢地下降, 以约 10°C / 分 ~ 约 0.5°C / 分的速率下降至约 400°C 或更低, 以允许较小晶粒的氧化物结晶生长。一旦衬底的温度介于约 400°C 或更低, 衬底可以约 25°C / 分 ~ 约 35°C / 分的冷却速率而更快速地将衬底冷却至周围温度。

[0068] 在过去, 使用电解处理以产生氧化钇层时, 可以在钇金属表面上获得氧化钇的最大厚度, 例如介于约 5.5  $\mu\text{m}$  ~ 约 8  $\mu\text{m}$ , 此乃因为当氧化物厚度增加时, 反应会实质减缓。本发明的方法并未受限于此, 且以上述 (及示于图 1) 方法处理的钇金属衬底在暴露于处理的钇金属侧提供约 200  $\mu\text{m}$  ~ 约 240  $\mu\text{m}$  的氧化钇涂层厚度。在氧化处理的过程中, 部分的衬底会消耗, 且结晶结构封装会调整。藉此, 在具有如图 1 所示的分布的热氧化处理的后, 衬底的厚度增加约 32  $\mu\text{m}$ 。

[0069] 图 2 为显微照片 200, 其显示具有上方的氧化钇保护层 202 的钇金属衬底 201 的剖面侧视图, 而其使用图 1 所示的时间温度分布所制备。用于氧化反应的氧由周围空气所供应, 而周围空气在钇金属的氧化过程中恒定地流经该炉。显微照片的标度 (scale) 代表 300  $\mu\text{m}$ , 且放大倍数为原始样品尺寸的 100X。钇金属的表面 203 相对粗糙及不均, 然而, 氧化钇 202 与钇金属衬底产生连续界面, 而在该界面不会出现破裂或分离或空隙。由此处所述的方法所产生的的金属氧化物的典型表面粗糙度为约 0.1  $\mu\text{m}$  Ra ~ 约 10  $\mu\text{m}$  Ra。在此实例

中的氧化钇涂层 202 的平均表面 204 粗糙度为约  $0.81 \mu\text{m Ra}$ 。此粗糙度小于市面上所能获得的氧化钇表面的表面粗糙度的约 3.6 倍,而此显示由本发明的发明人所发展的氧化钇涂层在使用此处所述方法制备的部件暴露于侵蚀性等离子体时,粒子产生会大幅地减少。

#### [0070] 实例 2

[0071] 可针对含有钇金属的衬底的组成而调整上述分布。举例来说,衬底并非纯金属而含有其它元素,而该金属(例如但不限于为)选自 Nd、Sm、Tb、Dy、Er、Yb、Sc、Hf 及 Nb 或其混合物所组成的群组。含有钇金属的衬底中存在的其它元素含量为 0 重量%~约 50 重量%。再者,其它金属可以为与上述的种类的为合金,以提供改善的机械或电性特性。举例来说,铝可以与任何金属或上述金属的组合形成合金。

[0072] 图 6 显示钇与铝的合金的相图(phase diagram)600。所形成的化合物取决于制成该合金的钇与铝的相对含量。在热氧化所形成的氧化物取决于被氧化的化合物。举例来说,当合金中的钇含量为约 25 原子%时,所形成的化合物为  $\text{YAl}_3$  (601),而在  $527^\circ\text{C}$  形成的氧化物为  $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$  (602)、 $\text{AlYO}_3$  (604) 及  $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$  (606)。当在合金中的钇含量为约 33 原子%,所形成的化合物为  $\text{YAl}_2$  (603),而所形成的氧化物为  $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$  (606) 及  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (608)。在钇浓度为约 50 原子%及更高时,在  $527^\circ\text{C}$  会形成氧化钇。

[0073] 针对钇合金,热氧化处理的有利的温度分布的般形状仍然维持相同,如图 1 所示的图的 106、108、110、112 部分。然而,所使用的最高温度及加热与冷却速率有稍微不同,以提供最佳化的结果。本领域的一般技术人员在阅读本发明的说明的后,可以根据此处所述的观念而使钇金属合金的结晶生长分布最佳化,而仅需最少量的实验。

#### [0074] 实例 3, 比较性实例

[0075] 图 3A-3B 显示出使用公知的等离子体喷涂处理所制备的氧化钇涂层的粗糙表面 302(图 3A) 与由本发明的热氧化方法所生长的氧化钇涂层的平滑表面(图 3B) 之间的差异。

[0076] 图 3A 为显微照片 300,其显示出由上述的等离子体喷涂处理所制备的氧化钇涂层。而此为在本发明之前,常用于提供氧化钇涂层的方法的。显微照片的标度代表  $50 \mu\text{m}$ 。此氧化钇涂层的平均表面粗糙度为约  $3.11 \mu\text{m Ra}$ 。图 3B 为显微照片 310,其显示使用此处所述的方法所制备的氧化钇涂层。显微照片的标度代表  $60 \mu\text{m}$ 。此氧化钇涂层的平均表面粗糙度为约  $0.86 \mu\text{m Ra}$ 。显微照片 300 所示的公知的氧化钇表面的表面构形(topography) 显示出公知的氧化钇表面容易受到反应性等离子体的攻击,并且当等离子体蚀除延伸结点(node) 下方的连接结构时,会产生微粒物质。示于显微照片 310 中的本发明所产生的氧化钇种类的表面构形图示出由本发明的方法所产生的氧化钇的表面较不易受到反应性等离子体攻击,故微粒物质的生成应实质降低(若未完全避免)。

#### [0077] 实例 4

[0078] 图 4A ~ 4E 显示在经过机械加工以形成穿过金属钇衬底的开口的区域中,于金属钇衬底的表面上方生长出保护性氧化钇涂层的各种情形。

[0079] 图 4A 显示具有机械加工穿过测试片(test coupon) 的两个开口 402、404 的钇金属测试片的上表面 401 的显微图像 400。第一开口 402 经钻设以提供约 2mm 的直径 $\Phi$ ,第二开口 404 经钻设以提供约 1mm 的直径 $\Phi$ 。图 4B 显示出图 4A 的测试片的上表面 411 的光显微图像 410,但是在使用此处所述的方法而对钇金属的表面进行热氧化的后,以分别产生氧化

物保护涂层 412、414。图 4C 显示在热氧化处理后（示于图 4B）， $\approx 1\text{mm}$  直径  $\Phi$  开口的放大照片 420。周围的钇金属 422 与氧化钇涂层 424 形成良好过渡。涂覆的开口 421 的周边 426 非常平滑，并显示出在氧化钇涂层 424 材料与钇金属衬底 422 之间并无分离或间隙。

[0080] 图 4D 显示图 4C 中所示的钻设开口 402 的埋头 (counter sunk) 的上开口区域 436 的显微照片 430 的剖面侧视图，以图示出连续且均的氧化钇涂层 412，而该涂层 412 由埋头的上开口区域 436、并往下经过开口 402 的下方部分 432 而产生。

[0081] 图 4E 显示如同图 2 所示的氧化钇涂层 202 与钇金属衬底 201 的界面 203 的相同照片，并且经过标示以示出钇金属的粗糙表面 426 以及氧化钇涂层的平滑表面 424。

[0082] 实例 5

[0083] 图 5A 显示出钇金属衬底 502 的区域的侧视剖面图的显微照片 500，其与氧化钇涂层 504 有界面 501。显微照片上的标度代表  $5\ \mu\text{m}$ 。图 5B 显示较图 5A 更远距离（较小放大倍数）的氧化钇涂层 504 的区域的侧视剖面图的显微照片 510，以较佳显示出氧化钇涂层的整体纹理。显微照片上的标度代表  $20\ \mu\text{m}$ 。图 5C 显示较图 5A 更近距离（较大放大倍数）的氧化钇涂层 504 的区域的侧视剖面图的显微照片 520，以较佳显示出氧化钇涂层结晶的柱状结构 522。显微照片上的标度代表  $2.0\ \mu\text{m}$ 。如前所讨论，此柱状结构允许氧化钇的较厚薄膜的生长，且控制涂层的顶表面的柱状结构中的结晶晶粒的尺寸为较大，且在钇金属衬底的界面为较小。

[0084] 虽然上面针对本发明实施例，但是在本发明的基础上，在不脱离本发明的精神和范围的情况下，可以获得本发明其他或进一步的实施例，因此本发明的范围由权利要求界定。

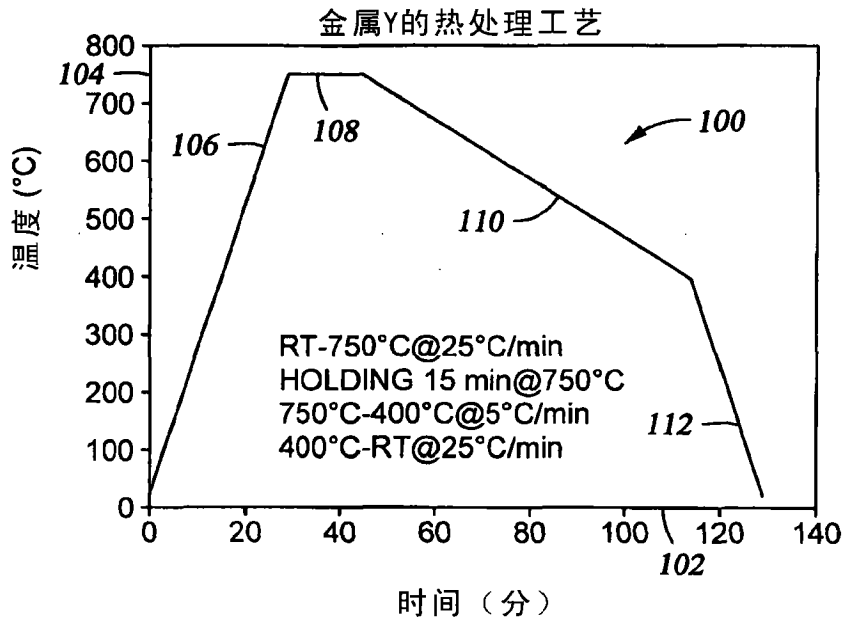


图 1

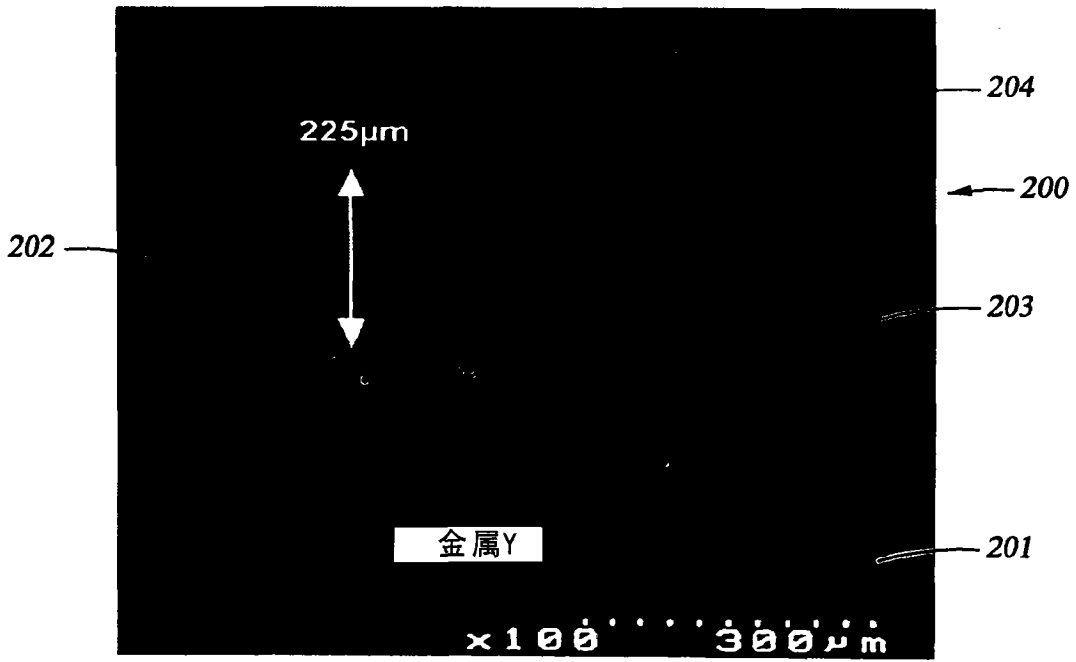


图 2

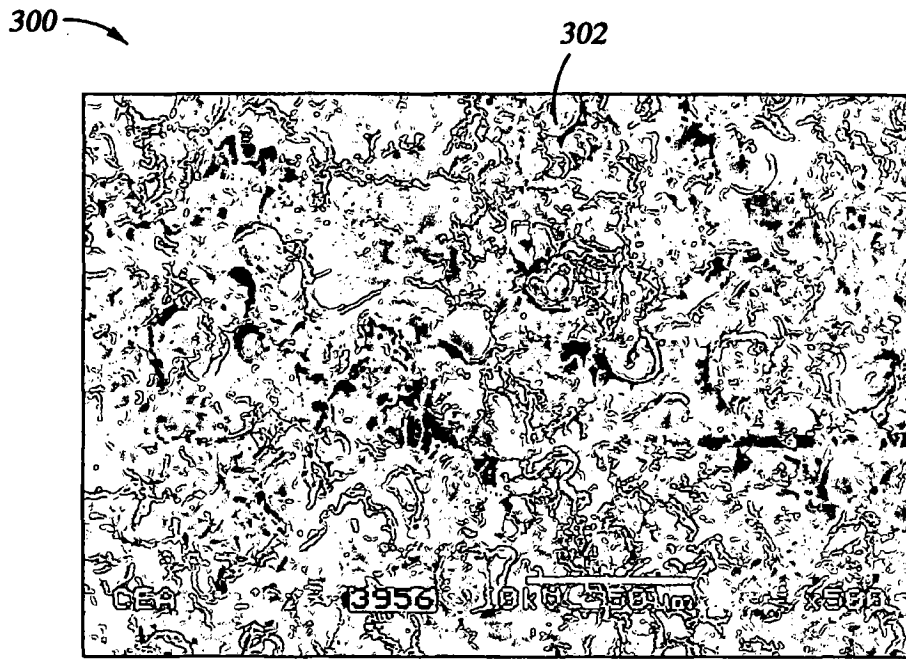


图 3A(现有技术)

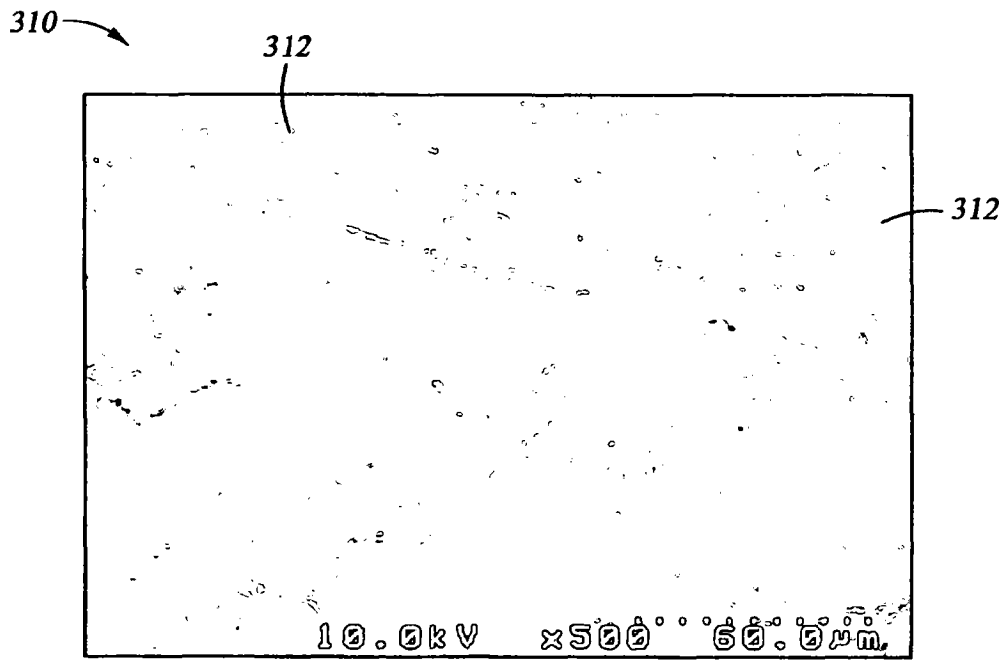


图 3B



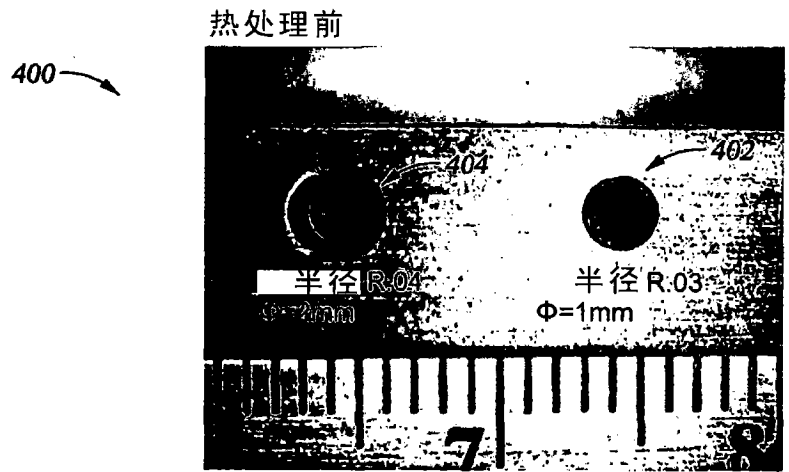


图 4A

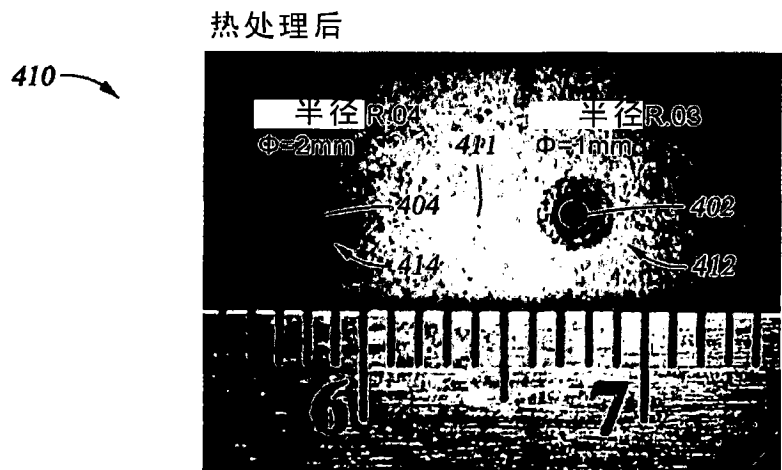


图 4B

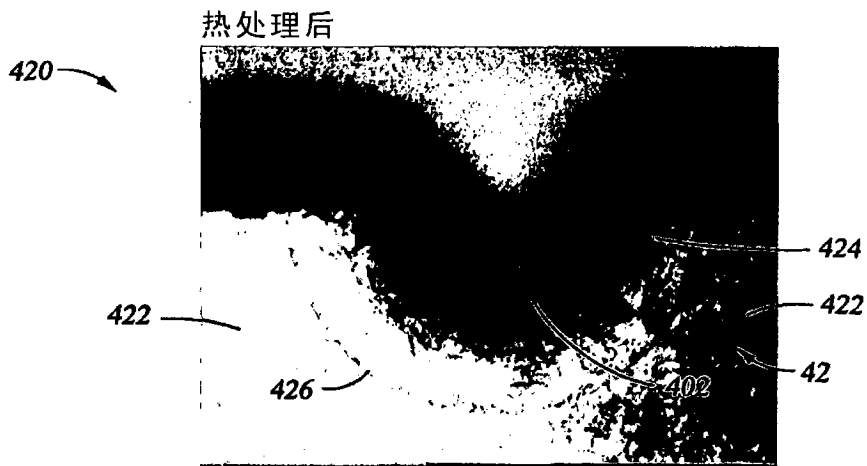


图 4C

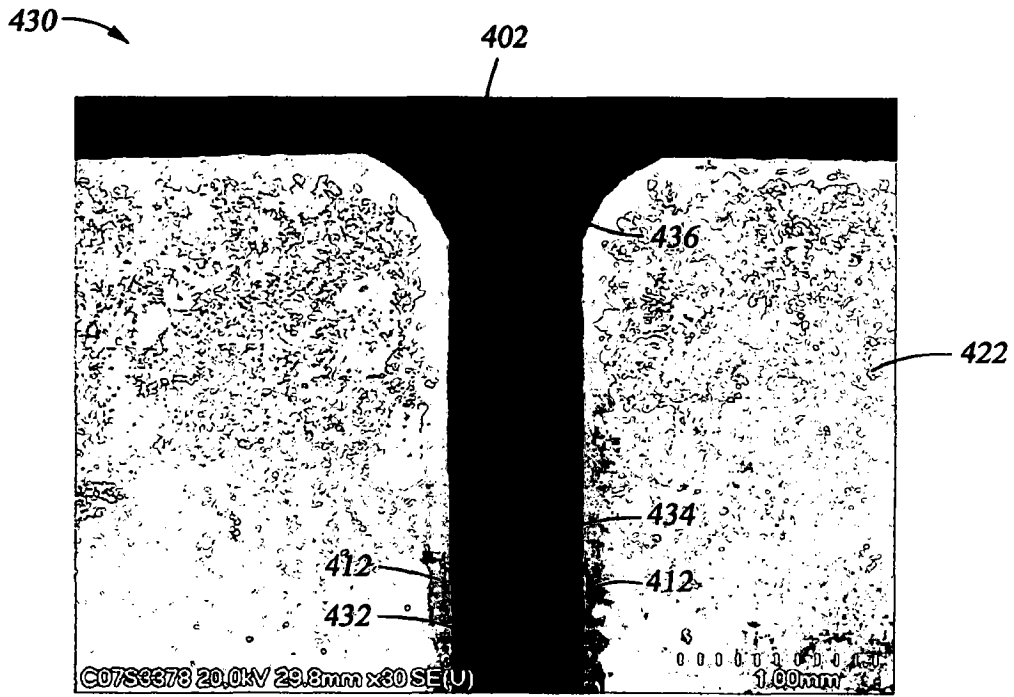


图 4D

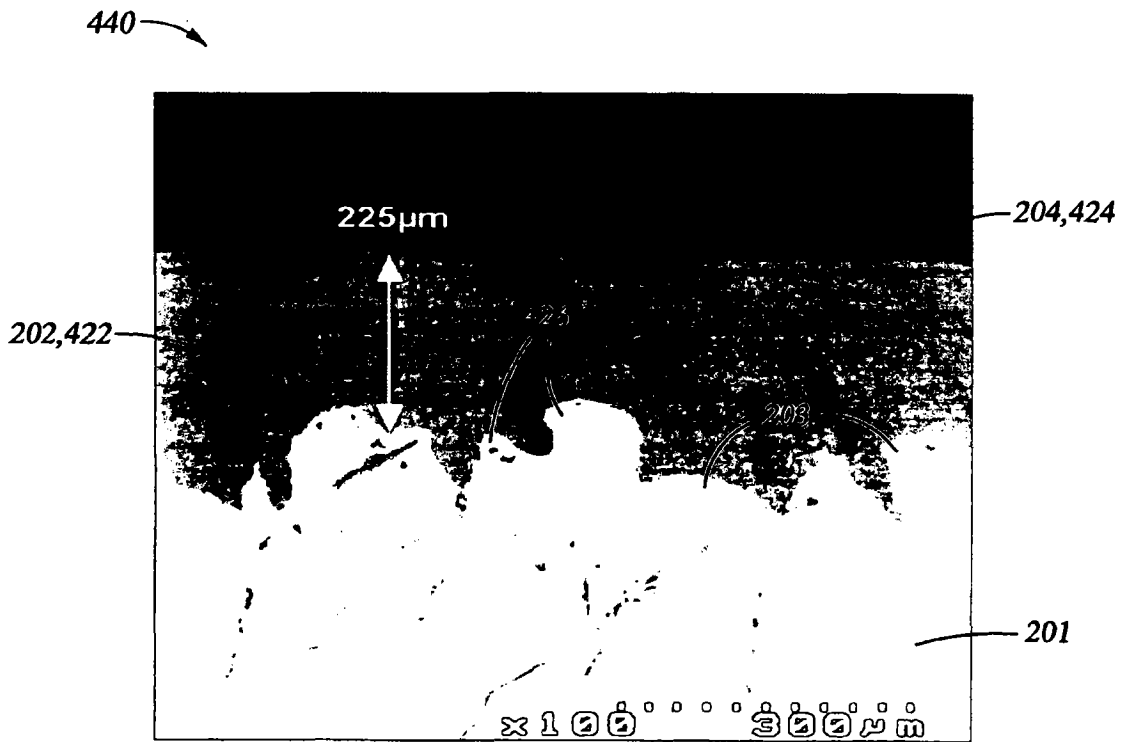


图 4E

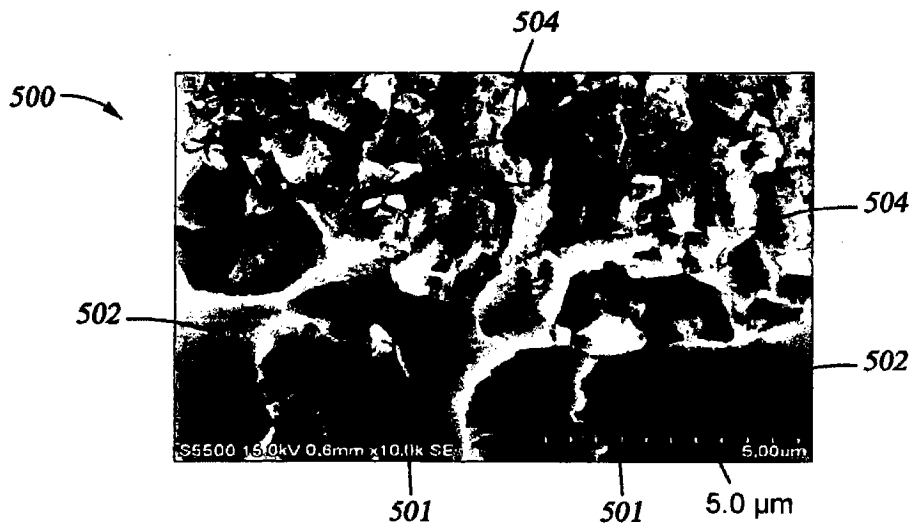


图 5A

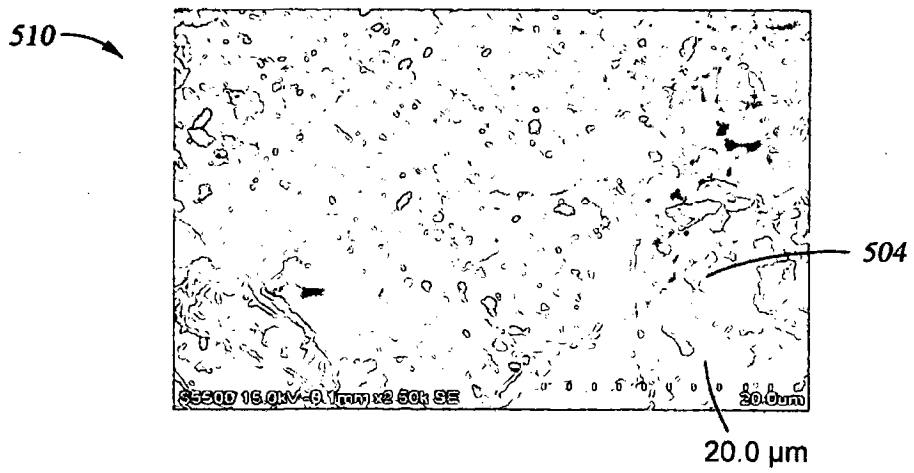


图 5B

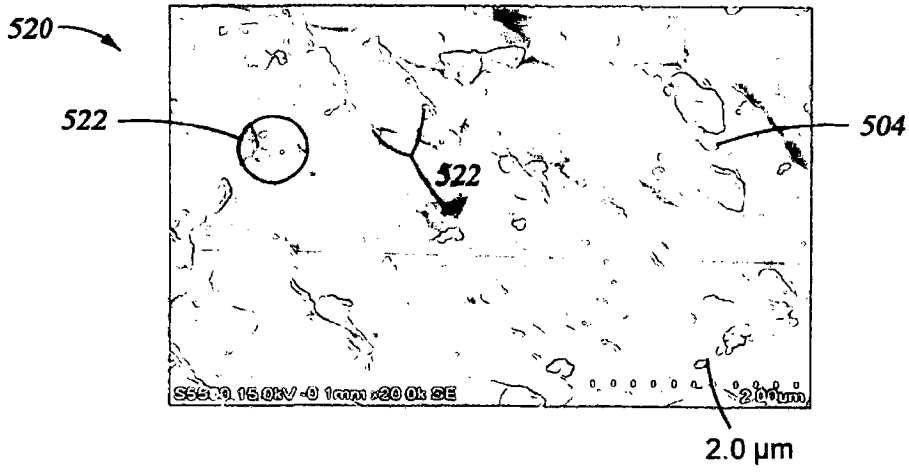
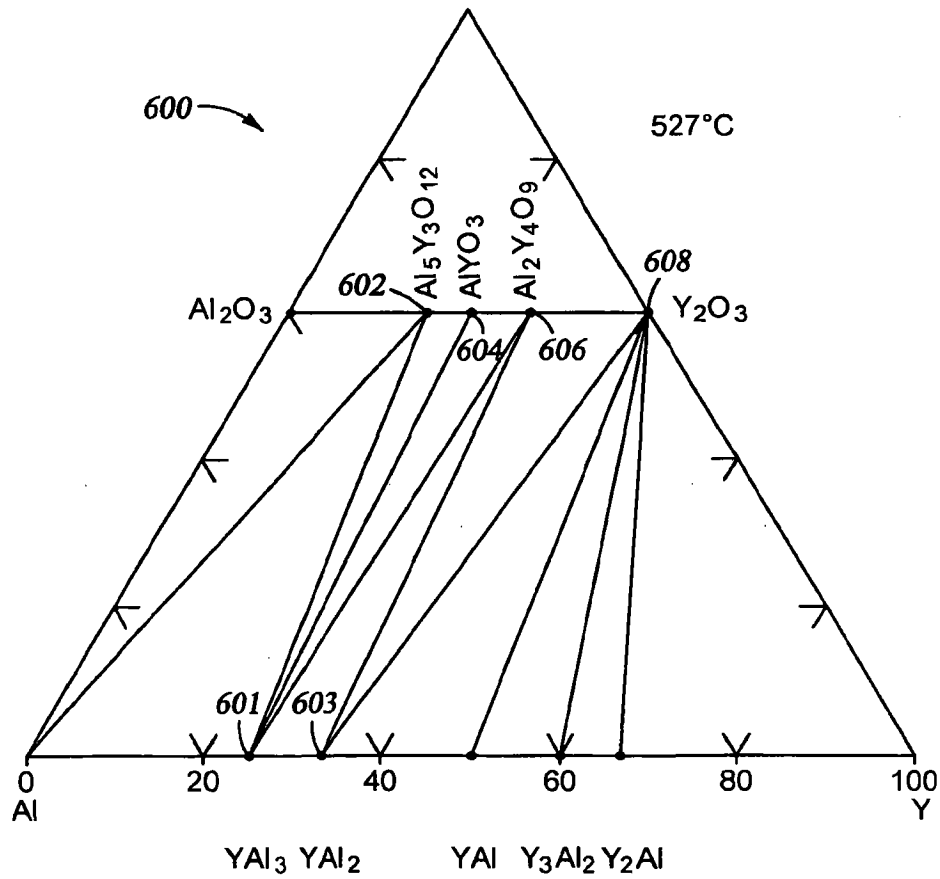


图 5C



原子%

图 6